

CLIPPEDIMAGE= JP403185425A
PAT-NO: JP403185425A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03185425 A
TITLE: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

PUBN-DATE: August 13, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KIMURA, YUJI
KONDO, HITOSHI
OTA, HIDEKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME
RICOH CO LTD

COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP01325408
APPL-DATE: December 15, 1989

INT-CL (IPC): G02F001/1333; G02F001/1333 ; G02F001/136
US-CL-CURRENT: 349/FOR.119, 349/122

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the elution of the various components included in glass substrates on the substrate surfaces of the liquid crystal display device which crimps a liquid crystal material between a pair of the transparent substrates by coating both the front and rear surfaces of the transparent substrates with hard carbon films.

CONSTITUTION: The hard carbon films 2, 2' are provided on both the front and rear surfaces of the transparent substrates 1 and transparent electrodes for picture element electrodes are deposited by vapor deposition, etc., thereon and are patterned to prescribed patterns to form the picture element electrodes 4. Prescribed known stages are executed in succession thereto to obtain the liquid crystal display device. The hard carbon films 2, 2' are provided on both the surfaces of the substrates 1 in such a manner, by which the elution of the alkaline oxides, such as Na₂O, K₂O and BeO of

the glass
components of the transparent substrates 1 onto the surfaces of
the substrates
1 and the consequent deterioration of the liquid crystal material
are
prevented. The display quality is, therefore, improved and the
formation at a
low temp. is attained. In addition, the yield is improved.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-185425

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)8月13日
 G 02 F 1/1333 5 0 5 8806-2H
 5 0 0 9018-2H
 1/136 5 1 0 9018-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 液晶表示装置

⑯ 特 願 平1-325408

⑰ 出 願 平1(1989)12月15日

⑱ 発 明 者 木 村 裕 治 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 近 藤 均 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑳ 発 明 者 太 田 英 一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉑ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ㉒ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示装置

2. 特許請求の範囲

(1) 一対の透明基板間に液晶材料を挟持した液晶表示装置において、前記透明基板は表面両面が硬質炭素膜で被覆されたものであることを特徴とする液晶表示装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は液晶表示装置に関し、詳しくは、透明基体の表面両面を硬質炭素膜で被覆し、これらの間に液晶材料を挟持せしめるようにした液晶表示装置に関する。

〔従来の技術〕

液晶表示装置には、単純マトリクス方式、アクティブ・マトリクス方式の2つが知られているが、今では後者のアクティブ・マトリクス方式の方に移行している。その理由は大面積の液晶パネルへの要望がOA機器や液晶TVなどから出されているの

に由来している。そして、このアクティブ・マトリクス方式では各画素ごとに駆動素子を設ける手段が採られている。ただし、いずれにしても、両方式の液晶表示装置とも一対の透明基板間に液晶材料層を挟持した構造が採用される点では共通している。

ところで、従来の液晶表示装置においては、透明基板としてガラスが使用されているのが一般的である。だが、透明基板にガラス板が使用されている場合には、そのガラスからNa₂O、K₂O、BaO、MgO、ZnO、FeO、MnO、CaO、SrO、B₂Oなどのアルカリ性酸化物が基板表面に溶出し液晶材料を劣化させたり、駆動素子特性の劣化をもたらすといった不都合が認められる。

こうした点を配慮して、(1)SiO₂とAl₂O₃とB₂O₃とNa₂Oとからなる成分を用いて構成したガラス基板を液晶用電極基板として使用することが提案されている(特開昭60-6926号公報)。これによれば、基板内のソーダ成分が充分に少ないことから、液晶パネルのソーダ成分の溶出防止が図られるとし

ているが、ソーダ成分の溶出を完全に防止することは実際上困難である。(2)能動素子を配置していない方の透明基板としてプラスチック基板を使用して軽量化させた液晶表示装置も知られている(特開昭60-130717号公報、特開昭60-247685号公報)。しかし、この構造によったのでは、能動素子が配置される側の透明基板は高温におかれ、従って、能動素子側の透明基板としてプラスチック基板は使用できず、また、ガラス基板が使用された場合にはアルカリ性酸化物の表面への溶出が発生する。また、(3)ガラス基板のパッシベーションとして硬質炭素を設けることが特開昭64-921号公報に記載されている。この硬質炭素をガラス基板のパッシベーションに採用したことにより、ガラス基板表面からの液晶層へのアルカリ性酸化物の溶出は阻止されるが、ここでは300℃程度の熱処理が必要であり、透明基板にプラスチック基板の使用は不適当である。

これらに加え、前記能動素子の一つとしてMIM素子が多く用いられている。これはスイッチング

に良好な非線形な電流-電圧特性を示すためである。MIM素子としては、従来より、ガラス板のような透明基板上に下部電極としてTa、Al、Ti等の金属電極を設け、その上に前記金属の酸化物又は SiO_x 、 SiN_x 等からなる絶縁膜を設け、更にその上に、上部電極としてAl、Cr等の金属電極を設けたものが多い。

しかし、絶縁体(絶縁膜)に金属酸化物を用いたMIM素子(特開昭57-196589号、同61-232689号、同62-62333号等の公報に記載)の場合、絶縁膜は下部電極の陽極酸化又は熱酸化により形成されるため、工程が複雑であり、しかも高温熱処理を必要とし(陽極酸化法でも不純物の除去等を確実にするには、高温熱処理が必要である)、また膜制御性(膜質及び膜厚の均一性及び再現性)に劣る上、基板が耐熱材料に限られること、及び、絶縁膜は物性が一定な金属酸化物からなること等から、デバイスの材料やデバイス特性を自由に定めることができず、設計上の自由度が狭いという欠点がある。これはMIM素子を組込んだ液晶表示装置から

の仕様を十分に満たすデバイスを設計・作製することが極めて困難であることを意味している。さらに、後述のごとく、比誘電率 ϵ_r と素子の急峻性 β とは $\beta \propto 1/\sqrt{\epsilon_r}$ の関係があり、 ϵ_r が高いと急峻性は小さくまってしまう高密度の表示には適当でない、等の欠点を有している。

また、絶縁膜に SiO_x や SiN_x を用いたMIM素子(特開昭61-275819号公報)の場合、絶縁膜はプラズマCVD法、スパッタ法等の気相法で成膜するが、基板温度が通常300℃程度必要であるため、低コスト基板は使用できず、また大面積化の際、基板温度分布のため膜厚、膜質が不均一になり易いという欠点がある。また、これらの絶縁膜を合成する際には気相でなされることから、ダストが多く発生し、膜のピンホールが多いため素子の歩留りが低下する。更には、膜ストレスが大きく、膜剥離が起こり、この点からも素子の歩留りが低下する。

一方、透明基板には、前記のように、ガラス板が通常用いられている。これは、これまでの能動素子における絶縁膜の形成では300-600℃の熱処

理が必要であることに由来している。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、ガラス基板に含まれるアルカリ性酸化物が基板から溶出するのを防止して液晶物質並びに能動素子の素子特性の劣化を阻止し、加えて、各工程での作業による傷の発生を未然に防ぎ、表示品質が良好で長期安定性にすぐれた液晶表示装置を提供するものである。

本発明の他の目的は、透明基板としてプラスチック基板を使用した場合においても、その吸湿性、通気性等のあるプラスチック基板からの不純物の拡散や気泡の発生などを防止でき、しかも、基板の反り、割れ等の不祥事が生じない液晶表示装置を提供するものである。

本発明の更に他の目的は、能動素子としてMIM素子を用いた場合には、その素子機械的強度を向上せしめ、長期安定性及び歩留りの向上をはかられ、また、プラスチック基板の使用においてもアクティブ・マトリクス表示が可能である液晶表示装置を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、一対の透明基板間に液晶材料を挟持した液晶表示装置において、前記透明基板は表面両面が硬質炭素膜で被覆されたものであることを特徴としている。

本発明者は、以前より液晶表示装置について多くの研究検討を行ってきたが、透明基板の表面両面に硬質炭素膜を被覆せしめるようにすれば、ガラス基板からのアルカリ性化合物の基板表面の溶出が有効に防止され、かつ、プラスチック基板表面からの不純物の拡散や気泡の発生などが有効に防止され、加えて、基板の反りが生じることもなく、また望ましくは、NIN素子の絶縁膜として同様な硬質炭素膜を用いるようにすれば、前記透明基板表面両面への硬質炭素膜の被覆と相俟って、透明基板の選択の幅がより広がるだけでなく、良好な素子特性が得られることも確めた。本発明はこれらによりなされたものである。

以下に、本発明を添付の図面を参照しながらさらに詳細に説明する。

導体は不純物を高濃度でドーブさせたものである)等を含めて位置付けられるものである。

本発明での透明基板には多くの素材例えばガラス、高分子材料(プラスチック板、フレキシブルな高分子フィルム等)などが用いられ、特に高分子材料が使用される場合には、より低コスト、薄型、軽量、耐衝撃性の液晶パネルが得られる。

ガラス基板材料としては石英、バイレックス、青板ガラスなどがあげられるが、ガラス中の成分は特に限定さない。高分子フィルム基板やプラスチック基板などの材料としてはポリエステル(PET)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセテートなどがあげられるが、これらに限られるものではない。

このような透明基板の表面両面には、先に触れたように、硬質炭素膜が設けられる。なお、この硬質炭素膜の製膜方法及び膜物性については、NIN素子の絶縁膜と共通することなので、まとめて後に詳しく述べることにする。

本発明の液晶表示装置は、前記のように、透明基板の表面両面を室温温度の堆積温度で形成する硬質炭素膜で形成するようにしたものであり、望ましくはこれに加えて、能動素子(NIN素子)の絶縁膜をも硬質炭素膜で形成したものである。

即ち、本発明での基板表面両面の被覆層(絶縁膜)は、炭素原子及び水素原子を主要な組織形成元素としては非晶質及び微結晶の少なくとも一方を含む硬質炭素膜(1-C膜、ダイヤモンド状炭素膜、アモルファスダイヤモンド膜、ダイヤモンド薄膜とも呼ばれる)からなっている。

硬質炭素膜の一つの特長は気相成長膜であるがために、後述するように、その附物性が製膜条件によって広範囲に制御できることである。従って、絶縁膜といってもその抵抗値は半絶縁体-絶縁体領域までをカバーしており、この意味では、望ましくは、本発明で用いられるNIN素子は、特開昭61-275818号公報に記載されているところのMSI素子(Metal-Semi-Insulator)や、SIS素子(半導体-絶縁体-半導体からなる素子であり、ここでの半

次に、本発明に係る液晶表示装置の作製について説明する。まず、透明基板の表面両面に設けられる硬質炭素膜の一般的厚さは100-30,000Åであり、一般に室温-950℃、好ましくは室温-250℃の温度で形成される。しかしながら、能動素子として硬質炭素膜を使用したNIN素子を用いる場合、その硬質炭素膜の形成温度についてはこの範囲に限られるものではない。

この透明基板の表面両面に硬質炭素膜を形成したものの上に、液晶表示用透明電極材料としてITO、ZnO:Al、ZnO:Si、SnO₂:Sbのような透明電極材料をスパッタリング、蒸着、CVD法等の方法で数百Åから数μm堆積させ、次に所定のパターンにパターニングする。このとき、単純マトリックス用基板であれば透明電極をストライプ状にパターニングして、液晶表示用基板とする。アクティブマトリックス用基板にするには、第1図にみられるように、透明電極をパターニング後、各画素電極4ごとに能動素子(スイッチング素子)5と共通電極6を設ける。能動素子5としては、a-Si、Poly-Si

等を用いたTFT素子や絶縁層として硬質炭素膜、 SiNx 、 SiC 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 などを用いたMIM素子、MIS素子や、PINダイオード、バックトウバックダイオード、バリスタ等を用いる。共通電極配線には、先に用いた透明電極材料や Al 、 Ni 、 Cr 、 Ni-Cr 、 Mo 、 Ta 、 Ti 、 Au 、 Ag 、 Pt 等の高導電材料を用い、スパッタリング、蒸着、CVD法等の方法で数百Åから数 μm 堆積させ、パターニングする。このようにしてアクティブマトリクス用基板が得られる。

これらの基板の対向基板には、同様に作製された表面に硬質炭素膜2を形成した透明基板1を用い、その表面にポリイミドの様な配向材8を付け、ラビング処理を行ない、シール材を付け、ギャップ材9を入れてギャップを一定にし、液晶3を封入して液晶表示装置とする(第2図)。このようにして得られた液晶表示装置は透明基板からの液晶層及び駆動素子活性層への不純物の汚染を防止する事が可能となり、液晶層及び駆動素子の劣化を防止でき、しいては、液晶表示装置の長期安定性を増

す。さらに、透明基板1が高分子フィルムの場合吸湿性通気性がある為、それが原因で液晶層に気泡が発生するが、両面に硬質炭素膜2,2'がコートされていることにより、これを防止することができ効果は大きい。なお、透明基板の片面だけに硬質炭素膜をコートした場合、膜ストレス、熱膨張率の差によって、膜ハガしや基板のカーリングの生じることがあるが、基板両面に硬質炭素膜をコートすることにより基板の変形もなく精度良く液晶装置の作製が可能となる。

また、透明基板の裏面両面を硬質炭素膜2,2'が被覆されている為きずがつきにくく、各プロセスやラビング時に発生するきずを防止でき、表示品質の良い液晶表示装置の作製が可能となる。特に表面がきずつきやすいプラスチック基板では、表面のきずを防止する効果が非常に有効である。

更にまた、硬質炭素膜を裏面両面に被覆した透明基板上に、硬質炭素膜を絶縁層に用いたMIM素子を形成することにより、表示品質の良い液晶表示装置の作製が可能である。下記にMIM素子の作

製について第1図に従って述べる。

第1図は画像電極4がMIM素子に接続されている素子を抜いたものである。このものは、まず、透明基板の裏面両面に硬質炭素膜を設けたもの(図示されていない)の上に、画像電極用透明電極材料を蒸着、スパッタリング等の方法で堆積し、所定のパターンにパターニングして画像電極4を形成し、次に、蒸着、スパッタリング等の方法で下部電極用導体薄膜を形成し、ウェット又はドライエッチングにより所定のパターンにパターニングして下部電極となる第1導体7とし、その上にプラズマCVD法、イオンビーム法等により硬質炭素膜2'を被覆後、ドライエッチング、ウェットエッチング又はレジストを用いるリフトオフ法により所定のパターンにパターニングして絶縁膜とし、次にその上に蒸着、スパッタリング等の方法によりバスライン用導体薄膜を被覆し、所定のパターンにパターニングしてバスラインとなる第2導体6を形成し、最後に下部電極7の不必要部分を除去し、透明電極パターンを露出させ、画像電極4と

する。この場合、MIM素子(駆動素子)5の構成はこれに限られるものではなく、MIM素子の作成後、最上層に透明電極を設けたもの、透明電極が上部又は下部電極を兼ねた構成のもの、下部電極の側面にMIM素子を形成したもの等、種々の変形が可能である。

ここで下部電極、上部電極及び透明電極の厚さは通常、夫々数百-数千人、数百-数千人、数百-数千人の範囲である。MIM素子における硬質炭素膜2'の厚さは100-8000Å、望ましくは200-5000Å、さらに望ましくは300-4000Åの範囲である。

硬質炭素膜を用いたMIM素子を用いることにより、表示品質の向上、低温での作製が可能となるだけでなく、基板表面に同様な硬質炭素膜がある為、従来透明基板上に直接、絶縁層の硬質炭素膜が付いていたのに比べ密着力が向上し、ラビング工程等の外的負荷に対し、より強度を増し、歩留りの向上となる。また、プラスチック基板の場合、いままでは、その耐熱性から駆動素子を用いたアクティブ・マトリクス装置の作製が非常に困難で

あったが、硬質炭素膜は室温程度の基板温度で良質な膜の作製が可能であり、プラスチック基板においても作製が可能であり、非常に有効な面質向上手段である。

続いて、本発明で使用されるMIM素子の材料について説明する。

下部電極となる第1導体7の材料としては、Al、Ta、Cr、V、Mo、Pt、Ni、透明導電体等の種々の導電体を使用される。

バスラインとなる第2導体6の材料としては、Al、Cr、Ni、Mo、Pt、Ag、透明導電体等種々の導電体を使用されるが、I-V特性の安定性及び信頼性が特に優れている点からNi、Pt、Agが好ましい。絶縁膜として硬質炭素膜を用いたMIM素子は電極の種類を変えても対称性が変化せず、また $\ln I \propto \sqrt{V}$ の関係からプールのフレネル型の伝導をしていることが判る。また、この事からこの種のMIM素子の場合、上部電極と下部電極との組合せをどのようににしてもよいことが判る。しかし、硬質炭素膜と電極との密着力や界面状態により素子特性

(I-V特性)の劣化及び変化が生じる。これらを考慮すると、Ni、Pt、Agが良いことがわかった。

本発明におけるMIM素子の電流-電圧特性は第3図のように示され、近似的には以下に示すような伝導式で表わされる。

$$I = \kappa \exp(\beta V^{1/2}) \quad \dots(1)$$

I:電流 V:印加電圧 κ :導電係数 β :プールのフレネル係数

$$\kappa = \frac{n \mu q}{d} \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right) \propto \frac{1}{\rho d} \quad (T=\text{一定}) \quad \dots(2)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \left(\frac{q^2}{\pi \epsilon_s \epsilon_d} \right)^{1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{\epsilon_s d}} \quad (T=\text{一定}) \quad \dots(3)$$

n:キャリア密度 μ :キャリアモビリティ q:電子の電荷量
 Φ :トラップ深さ ρ :比抵抗 d:硬質炭素膜の厚さ
 k :ボルツマン定数 T:雰囲気温度 ϵ_s :硬質炭素膜の誘電率
 ϵ_d :真空誘電率

透明基板の裏面両面に形成される及びMIM素子における硬質炭素膜を形成するためには有機化合物ガス、特に炭化水素ガスが用いられる。これら原料における相状態は常温常圧において必ずしも

気相である必要はなく、加熱或は減圧等により熔融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

原料ガスとしての炭化水素ガスについては、例えば、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等のパラフィン系炭化水素、 C_2H_2 等のアセチレン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、アセチン系炭化水素、ジオレフィン系炭化水素、さらには芳香族炭化水素などすべての炭化水素を少なくとも含むガスが使用可能である。

さらに、炭化水素以外でも、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、CO、 CO_2 等、少なくとも炭素元素を含む化合物であれば使用可能である。

本発明における原料ガスからの硬質炭素膜の形成方法としては、成膜活性種が直流、低周波、高周波、或いはマイクロ波等を用いたプラズマ法により生成されるプラズマ状態を経て形成される方法が好ましいが、より大面積化、均一性向上、低膜厚膜の目的で、低圧下で堆積を行なうため、確

界効果を利用する方法がさらに好ましい。もっとも、高温における熱分解によっても活性種を形成できる。

その他にも、イオン化蒸着法、或いはイオンビーム蒸着法等により生成されるイオン状態を経て硬質炭素膜が形成されてもよいし、真空蒸着法、或いはスパッタリング法等により生成される中性粒子から形成されてもよいし、さらには、これらの組み合わせにより膜がなされてもよい。

こうして作製される硬質炭素膜の堆積条件の一例はプラズマCVD法の場合、概ね次の通りである。

RF出力: 0.1~50W/cm²

圧力: 10^{-3} ~ 10 Torr

堆積温度: 室温~950℃(このような広い範囲を採用できるが、好ましくは室温~300℃であり、更に好ましくは室温~150℃である。)

このプラズマ状態により原料ガスがラジカルとイオンとに分解され反応することによって、基板上に炭素原子Cと水素原子Hとからなるアモルフ

アス(非晶質)及び微結晶質(結晶の大きさは数10Å~数μm)の少なくとも一方を含む硬質炭素膜が堆積する。硬質炭素膜の諸特性を表-1に示す。

表 - 1

比 抵抗(ρ)	10 ⁸ ~10 ¹⁰ Ωcm
光学的バンドギャップ(E _{gopt})	1.0~3.0(eV)
膜中水素量(C _H)	10~50(atm%)
SP ² /SP ³ 比	2/1~4/1
ビッカース硬度(H)	9500kg/cm ² 以下
屈折率(n)	1.9~2.4
欠陥密度	10 ¹⁷ ~10 ¹⁸ cm ⁻²

注) 測定法:

比抵抗(ρ): コプレナー型セルによるI-V特性より求める。

光学的バンドギャップ(E_{gopt}): 分光特性から吸収係数(α)を求め、
(αhν)^{1/2}=B(hν-E_{gopt})の関係より決定する。

膜中水素量(C_H): 赤外吸収スペクトルから2900cm⁻¹付近のピークを積分し、
吸収断面積Aをかけて求める。

ク面積を算出し、その比率を求めればSP²/SP³比を知ることができる。

また、X線及び電子線回折分析によればアモルファス状態(a-c:H)あるいは数10Å~数μm程度の微結晶粒を含むアモルファス状態にあることが判っている。

一般に並進に通しているプラズマCVD法の場合には、RF出力が小さいほど膜の比抵抗値および硬度が増加し、低圧力なほど活性種の寿命が増加するために基板温度の低温化、大面積での均一化が図れ、かつ、比抵抗及び硬度が増加する傾向が認められる。更に、低圧力ではプラズマ密度が減少するため、磁場閉じ込め効果を利用する方法は、比抵抗の増加には特に効果的である。

さらに、この方法は常温~150℃程度の比較的低い温度条件でも同様に良質の硬質炭素膜を形成できるという特徴を有しているため、MIM素子製造プロセスの低温化には最適である。従って、使用する基板材料の選択自由度が広がり、基板温度をコントロールし易いために大面積に均一な膜

$$C_H = A \cdot \int \alpha(\nu) / \nu \cdot d\nu$$

SP²/SP³比: 赤外吸収スペクトルを、SP²、SP³にそれぞれ帰属されるガウス関数に分解し、その面積比より求める。

ビッカース硬度(H): マイクロビッカース計による。

屈折率(n): エリプソメーターによる。
欠陥密度: ESRによる。

こうして形成される硬質炭素膜はIR吸収法及びラマン分光法による分析の結果、夫々、第4図及び第5図に示すように炭素原子がSP²の混成軌道とSP³の混成軌道とを形成した原子間結合が混在していることが明らかになっている。SP²結合とSP³結合との比率は、IRスペクトルをピーク分離することで概ね推定できる。IRスペクトルには、2800~3150cm⁻¹に多くのモードのスペクトルが重なって測定されるが、夫々の波数に対応するピークの帰属は明らかになっており、第6図の如くガウス分布によってピーク分離を行ない、夫々のピー

が得られるという特長をもっている。また、硬質炭素膜の構造、物性等は表-1に示したように、広範囲に制御可能であるため、デバイス特性を自由に設計できる利点もある。さらには、膜の誘電率も2~6と従来MIMに使用されていた、Ta₂O₅、Al₂O₃、SiNxと比較して小さいため、同じ電気容量をもった素子を作る場合、素子サイズが大きくてすむので、それほど微細加工を必要とせず、歩留まりが向上する(駆動条件の関係からLCDとMIM素子との容量比はC_{LCD}:C_{MIM}=10:1程度必要である)。

$$\text{また、前述したように素子急峻性} \beta \propto \frac{1}{\sqrt{t_d}}$$

であるため、誘電率が小さければ急峻性は大きくなり、オン電流I_{on}とオフ電流I_{off}との比が大きくとれるようになる。このため、より低デューティ比でのLCD駆動が可能となり、高密度のLCDが実現できる。さらに、硬質炭素膜の硬度が高いため、液晶材料封入時のラビング工程による損傷が少なく、この点からも歩留まりが向上する。以上の点を鑑みるに、硬質炭素膜を使用すること

で、低コスト、附随性（カラー化）、高密度のLCDが実現できる。

さらにこの硬質炭素膜は炭素原子及び水素原子の他に、周期律表第Ⅲ族元素、同第Ⅳ族元素、同第Ⅴ族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、窒素原子、酸素原子、カルコゲン系元素又はハロゲン原子を構成元素として含んでもよい。構成元素の1つとして周期律表第Ⅲ族元素、同じく第Ⅴ族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、窒素原子又は酸素原子を導入したものは硬質炭素膜の膜厚をノンドープのものに比べて約2-3倍に厚くすることができ、またこれにより素子作製時のピンホールの発生を防止すると共に、素子の機械的強度を飛躍的に向上することができる。更に窒素原子又は酸素原子の場合は以下に述べるような周期律表第Ⅳ族元素等の場合と同様な効果がある。

同様に周期律表第Ⅳ族元素、カルコゲン系元素又はハロゲン元素を導入したものは硬質炭素膜の安定性が飛躍的に向上すると共に、膜の硬度も改

善されることも相まって高信頼性の素子が作製できる。これらの効果が得られるのは第Ⅳ族元素及びカルコゲン系元素の場合は硬質炭素膜中に存在する活性な2重結合を減少させるからである。またハロゲン元素の場合は、1)水素に対する引抜き反応により原料ガスの分解を促進して膜中にダングリングボンドを減少させ、2)成膜過程でハロゲン元素XがC-H結合中の水素を引抜いてこれと置換し、C-X結合として膜中に入り、結合エネルギーを増大させる(C-H間及びC-X間の結合エネルギーはC-X間に方が大きい)からである。

これらの元素を膜の構成元素とする為には、原料ガスとしては炭化水素ガス及び水素の他に、周期律表第Ⅲ族元素、同第Ⅳ族元素、同第Ⅴ族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、窒素原子、酸素原子、カルコゲン系元素又はハロゲン元素を含む化合物(又は分子)(以下、これらを「他の化合物」ということもある)のガスが用いられる。

ここで周期律表第Ⅲ族元素を含む化合物としては、例えば $B(OC_2H_5)_3$ 、 B_2H_6 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BF_3 、

$Al(O-i-C_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(1-C_4H_9)_3Al$ 、 $AlCl_3$ 、 $Ga(O-i-C_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3Ga$ 、 $(C_2H_5)_3Ga$ 、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 $(O-i-C_2H_5)_3In$ 、 $(C_2H_5)_3In$ 等がある。

周期律表第Ⅳ族元素を含む化合物としては、例えば SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_4H_{10} 、 $(C_2H_5)_4SiH$ 、 SiP_4 、 SiH_2Cl_2 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ 、 $GeCl_4$ 、 GeH_4 、 $Ge(OC_2H_5)_4$ 、 $Ge(C_2H_5)_4$ 、 $(CH_3)_4Sn$ 、 $(C_2H_5)_4Sn$ 、 $SnCl_4$ 等がある。

周期律表第Ⅴ族元素を含む化合物としては、例えば、 PH_3 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 P_2 、 PCl_2 、 PBr_3 、 $PO(OCH_3)_3$ 、 $P(C_2H_5)_3$ 、 $POCl_3$ 、 AsH_3 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 AsF_3 、 AsF_5 、 $AsCl_5$ 、 SbH_3 、 SbF_3 、 $SbCl_3$ 、 $Sb(OC_2H_5)_3$ 等がある。

アルカリ金属原子を含む化合物としては、例えば $LiO-i-C_2H_5$ 、 $NaO-i-C_2H_5$ 、 $KO-i-C_2H_5$ 等がある。

アルカリ土類金属原子を含む化合物としては、例えば $Ca(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Mg$ 等がある。

窒素原子を含む化合物としては例えば窒素ガス、

アンモニア等の無機化合物、アミノ基、シアノ基等の官能基を有する有機化合物及び窒素を含む複素環等がある。

酸素原子を含む化合物としては、例えば酸素ガス、オゾン、水(水蒸気)、過酸化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、亜酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、五酸化二窒素、三酸化窒素等の無機化合物、水酸基、アルデヒド基、アシル基、ケトン基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、エーテル結合、エステル結合、ペプチド結合、酸素を含む複素環等の官能基或いは結合を有する有機化合物、更には金属アルコキシド等が挙げられる。

カルコゲン系元素を含む化合物としては、例えば H_2S 、 $(CH_3)(CH_3)_2S(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHCH_2SCH_2CH=CH_2$ 、 $C_6H_5SC_2H_5$ 、 $C_6H_5SCH_3$ 、チオフェン、 H_2Se 、 $(C_2H_5)_2Se$ 、 H_2Te 等がある。

またハロゲン元素を含む化合物としては、例えば弗素、塩素、臭素、沃素、弗化水素、弗化塩素、弗化臭素、弗化沃素、塩素水素、塩化臭素、塩化

沃素、臭化沃素、臭化沃素、沃化沃素等の無機化合物、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリアル、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化ポリメチレン、ハロホルム等の有機化合物が用いられる。

実際に、本発明のうち例えばアクティブマトリクス方式の液晶表示装置をつくるには、まず透明基板1の表面両面に硬質炭素膜2,2を堆積させ、このものの一方の面に共通電極用の透明導体たとえばITO、ZnO:Al、ZnO:Si、SnO₂、In₂O₃等をスパッタリング、蒸着等の方法で数百Åから数μm厚に堆積させ、ストライプ状にパターンニングして共通電極4とする。この共通電極4を設けた透明基板1と先にNIM素子をマトリクス状に設けた透明基板(表面両面に硬質炭素膜を形成したもの)との各々の表面にポリイミドの様な配向材8を付け、ラビング処理を行ない、シール材を取付け、ギャップ材9を入れてギャップを一定にし、液晶3を封入して液晶表示装置とする(第1図)。

(実施例)

次に実施例を示すが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

実施例1

PET基板両面に硬質炭素膜をプラズマCVD法で約2000Å厚に堆積させた。

この時、成膜条件は、

圧 力 : 0.05 Torr

CH₄ 流量 : 5 SCCM

RFパワー : 1 V/cm

温 度 : 室温

とした。

次に、エレクトロンビーム(E.B.)蒸着法により、ITOを約1000Å厚に堆積後、ストライプ状にパターンニングして共通面電極を形成した。引き続き、この上に配向膜としてポリイミド膜を形成し、ラビング処理を行なった。

これらの基板を各面電極側を内側にした対向させ、約5μm径のギャップ材を介して貼り合せ、更にこうして形成されたセル内に市販の液晶材料を封入することにより液晶表示装置を作った。

実施例2

透明基板にはPES基板を用い、この基板両面にプラズマCVD法を約1000Å厚に硬質炭素膜を堆積する。次に、ITOを約800Å厚にマグネトロンスパッタ法を用い堆積させた。次いでパターン化して面電極を形成した。

次に、能動素子として硬質炭素膜を使用したNIM素子を以下の様に設けた。

まず基板の面電極上にAlを蒸着法により約1000Å厚に堆積後、パターン化して下部電極を形成した。その上に絶縁膜として硬質炭素膜をプラズマCVD法により約800Å厚に堆積後、ドライエッチングによりパターン化した。

更に、各硬質炭素絶縁層上にNiを蒸着法により約1000Å厚に堆積後、パターン化して上部電極を形成した。

他方の透明基板(対向基板)としてのPES基板両面に硬質炭素膜を約1000Å厚に堆積後、ITOをスパッタリング法により約1000Å厚に堆積し、ストライプ状にパターン化して共通面電極を形成した。さらに共通面電極を設けた逆の表面にカラ

ーフィルターを設けた。

両基板の上に配向膜としてポリイミド膜を形成し、ラビング処理を行なった。

次に、これらの基板を各面電極側を内側にした対向させ、ギャップ材を介して貼合せ、更にこうして形成されたセル内に市販の液晶材料を封入することによりカラー液晶表示装置を作った。

この時、NIM素子に用いた硬質炭素の成膜条件は、

圧 力 : 0.035 Torr

CH₄ 流量 : 10 SCCM

RFパワー : 0.2 V/cm

温 度 : 室温

であった。

また、基板上に堆積させた硬質炭素の成膜条件は、

圧 力 : 0.07 Torr

CH₄ 流量 : 5 SCCM

RFパワー : 0.5 V/cm

温 度 : 100℃

であった。

実施例3

透明基板にはバイレックス基板を用い、この基板両面に硬質炭素膜をプラズマCVD法で約3000Å厚に堆積させた。次に面素電極としてITOを約1000Å厚にE.B.蒸着により堆積させた後、パターンニングを行なった。次に下部電極としてAlを蒸着法により約1500Å厚に堆積させた後、パターンニングした。

次に、硬質炭素膜をプラズマCVD法で約800Å厚に堆積させた後、ドライエッチによりパターン化した。更に上部電極としてNiをE.B.蒸着法により約1500Å厚に堆積させた後、パターンニングした。

他方の透明基板(対向基板)としてバイレックス基板両面に硬質炭素膜を約3000Å厚に堆積させた後、ITOをスパッタリング法により約1000Å厚に堆積後、ストライプ状にパターン化して共通面素電極を形成した。

両基板の上に配向膜としてポリイミド膜を形成しラビング処理を行なった。

一方の透明基板としてバイレックスガラス基板上に次のようにしてNIN素子を設けた。まず硬質炭素膜をプラズマCVD法で約1000Å厚にバイレックス基板の両面に堆積した。

次に、Crをスパッタリング法により約1000Å厚に堆積後、パターン化して下部共通電極を形成した。その上にSiH₄及びNH₃からP-CVD法により約800Å厚のSiNx膜を形成後、パターン化して絶縁膜を形成した。更に、その上にCrを約2000Å厚に蒸着後、パターン化して上部電極とした。こうして形成されたNIN素子上にITOをスパッタリング法で約500Å厚に堆積後、パターン化して面素電極とした。

対向基板としてバイレックス基板を用い、この両面に硬質炭素膜を約1000Å厚に堆積した。

次に、ITOをスパッタリング法で約500Å厚に堆積後、ストライプ状にパターン化して共通面素電極を形成した。

更に、これら2枚の基板を実施例1と同様にギャップ材を介して貼合せた後、市販の液晶材料を封

次に、これらの基板を各面素電極側を内側にし対向させ、ギャップ材を介して貼合せ、更にこうして形成されたセル内に市販の液晶材料を封入することにより第1図に示したような液晶表示装置を作った。

この時、NIN素子に用いた硬質炭素の成膜条件は、

圧 力 : 0.02 Torr

CH. 流 量 : 20 SCCM

RFパワー : 0.8 W/cm²

温 度 : 100℃

であった。

また、基板上に堆積させた硬質炭素の成膜条件は、

圧 力 : 0.1 Torr

CH. 流 量 : 25 SCCM

RFパワー : 1 W/cm²

温 度 : 150℃

であった。

実施例4

入することにより液晶表示装置を作った。

実施例5

透明基板にはPET基板を用いこの基板両面にプラズマCVD法により、約1500Å厚に硬質炭素膜を堆積した。次に、ITOをE.B.蒸着により約1000Å厚に堆積させた。次に、パターン化して面素電極を形成した。次に、絶縁膜として硬質炭素膜を使用したNIN素子を以下のように設けた。

まず基板の面素電極上にAlを蒸着法により約700Å厚に堆積後、パターン化して下部電極を形成した。その上に絶縁層として硬質炭素膜をプラズマCVD法により約1200Å厚に堆積後、ドライエッチングによりパターンニングした。更に、上部電極としてNiを蒸着法により約1500Å厚に堆積後パターンニングした。

他方の透明基板をPETとし、基板両面に硬質炭素膜を約1500Å厚に堆積後、ITOをE.B.蒸着法により約1000Å厚に堆積し、ストライプ状にパターン化して共通面素電極を形成した。

両基板上に配向膜としてポリイミド膜を形成し、

ラビング処理を行なった。

次にこれらの基板を各画素電極側を内側にして対向させ、ギャップ材を介して貼合せ、更に、こうして形成されたセル内に市販の液晶材料を封入することにより液晶表示装置を作った。

この時、NIN素子に用いた硬質炭素の成膜条件は、

圧 力 : 0.035 Torr

CH₄ 流量 : 5 SCCM

RFパワー : 0.15 W/cm²

温 度 : 室温

であった。

また、基板上に堆積させた硬質炭素の成膜条件は、

圧 力 : 0.1 Torr

CH₄ 流量 : 8 SCCM

RFパワー : 0.3 W/cm²

温 度 : 80℃

であった。

(発明の効果)

子の機械的強度が向上し、長期安定性及び歩留りが向上する。

さらに、基板がプラスチックの場合いままでも基板温度が高い為能動素子の作製が困難であったが、硬質炭素膜を用いたNIN素子を用いることによりプラスチック基板においてもアクティブマトリックス表示が可能となり表示品質が良く高密度液晶表示装置の作製が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はNIN素子と画素電極とが連続している状態を表わした図である。

第2図は液晶表示装置の一部切欠斜視図である。

第3図は本発明におけるNIN素子の電流-電圧特性図である。

第4図、第5図及び第6図は本発明における硬質炭素膜の性質を説明するための図である。

1…透明基板 2,2'…硬質炭素膜

3…液晶 4…画素電極

5…能動素子 6…共通電極(バスライン)

7…下部電極(下地電極) 8…配向膜

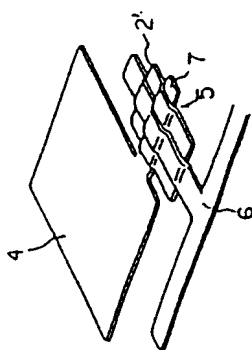
本発明に係る液晶表示装置によれば下記のような効果がもたらされる。

- 1) 透明基板の表裏両面に硬質炭素膜をコーティングすることによりガラス基板に含まれるNa₂O, K₂O, BaO, MgO, ZnO, FeO, MnO, CaO, SrO, BaO等のアルカリ性酸化物が基板表面に溶出させたり、液晶物質を劣化させたり、能動素子の素子特性の劣化させたりすることの防止が可能となる。さらに、硬質炭素膜を透明基板の表裏両面にコーティングした為に各工程における作業によるキズの発生を防止でき表示品質が良く長期安定性に富んだ液晶表示装置が可能となる。
- 2) プラスチック基板両面に硬質炭素をコーティングすることにより、吸湿性、通気性のあるプラスチック基板においても、基板からの不純物の拡散や気泡の発生を防止でき、かつ、基板両面に硬質炭素膜がコートされている為、基板の反り、割れも防止することができる。
- 3) 基板表面に硬質炭素膜をコーティングしかつNIN素子の絶縁層に硬質炭素膜を使用すれば、素

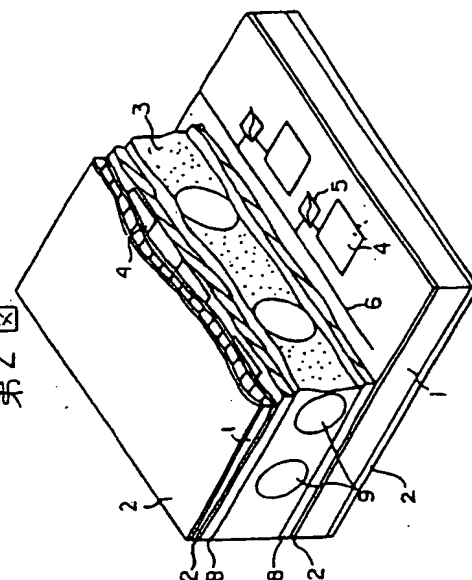
9…ギャップ材

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 井理士 池田敏明(ほか1名)

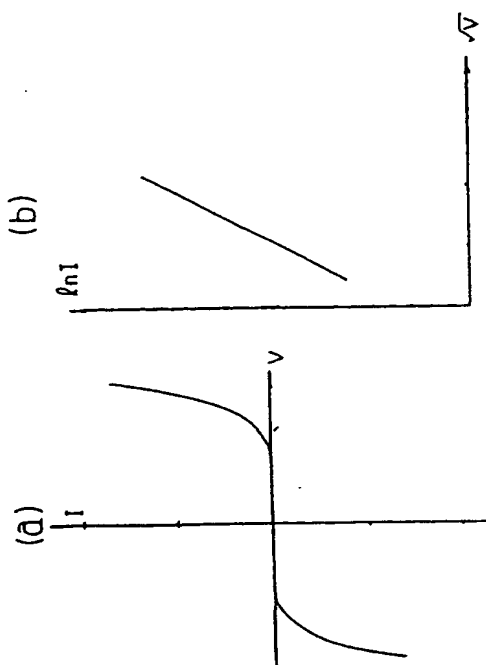
第1図



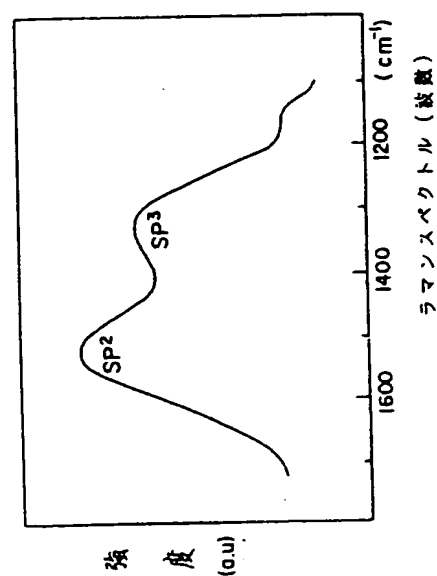
第2図



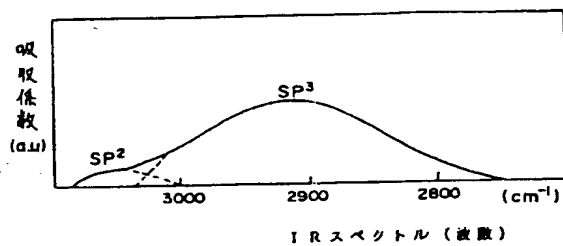
第3図



第4図



第5図



第6図

